

**【 summary 】**

**【 purpose 】** When the reforming gasoline with a high octane number is manufactured, the catalyst used is offered from the mixture raw material of the light quality gasoline and alcohol an excellent quality it that contains ethers.

**【 composition 】** As for the complex that doesn't introduce at least one kind of metal of the VIII family metals into the cation exchange body but contains the metal or the metal, the catalyst of this invention is 0.0 as the metal against the cation exchange body It is the one that 1?10 percent by weight physics was mixed. If the mixture raw material of the light quality gasoline and alcohol is made to react by using the catalyst of this invention, excellent reforming gasoline of the quality can be obtained by a high octane number without decreasing the amount of the ether generation compared with the case to use the catalyst that the past above-mentioned metal is introduced into the cation exchange body.

**【 patent claim 】**

**【 ..paragraph.. one-claim 】** Catalyst for gasoline reforming characterized in that complex that contains at least one kind of metal or the metal of VIII family metals in cation exchange body becomes it mixing 0.01?10 percent by weight physics with the above-mentioned cation exchange body as the metal.

**【 detailed explanation of invention 】****【0001】**

**【 use field on industry 】** When the reforming gasoline with a high octane number is manufactured, this invention especially concerns the catalyst used from the mixture raw material of the light quality gasoline and alcohol for the catalyst for the gasoline reforming an excellent quality it that contains ethers.

**【0002】**

**【 problem that technology and invention of the past start solving 】**  
In general, it has already been used from the octane number high, the environmental impact small, and having neither the causticity like alcohol nor the problem of the phase separation etc. of the ethers such as MTBE (Metiltarsharebtilatel) synthesized from the mixture raw

materials of the third class olefine and methanols such as Isobten and Isoamiren respectively and TAME (Tarshareamilmetilatel) as a gasoline radical material for the car in Europe and America.

【0003】 On the other hand, the kind of ether and the range of the mixture ratio are expected to be going to be expanded in the future though it is examined to correspond to the diversification of the gasoline radical material that bases an international trend, and use has been permitted in our country only as for MTBE now.

【0004】 It seems as desirability to make it the light quality gasoline that contains original of such a background and the third class olefine such as Isobten and Isoamiren voluminously is not used classifying the third class olefine but react directly with alcohol, and to manufacture the reforming gasoline with a high octane number that contains ethers because of an efficiency side and an economic side.

【0005】 In addition, the advantage such as being able to ease the influence given to the environment further because it is contained in the light quality gasoline voluminously, it is Ti into the atmosphere, the third class olefine that becomes the cause of the urban ozone changes to a part of ether, and the content decreases is possessed according to this method.

【0006】 Therefore, the method of manufacturing the reforming gasoline with a high octane number from the mixture raw material of the light quality gasoline and the methanol by using the cation exchange body is indicated in the 3,482,952th detailed statement of the United States patent.

【0007】 However, it is easy for sub-reactions such as the polymerization reactions and the isomerization reactions to progress under the existence of the cation exchange body besides the reaction of making to ether of the main reaction because many kinds of hydrocarbons are contained in the light quality gasoline that becomes a raw material. Especially, the Geen compound and the acetylene compound generate a small amount of nonvolatile element (gum substance) and an unstable element by the sub-reaction, and become factors to decrease the quality. The gum substance here is a

causative agent who interferes to the fog nozzle and the induction valve etc. of the engine, and it is possible to measure it by the method of regulations by JISK2261. Moreover, the amount of an unstable element is surmisable in measurements (min) of the method of the inducement period provided for by JISK2 287.

【0008】 Then, the platinum family metal is introduced into the cation exchange body to improve the quality of the reforming gasoline manufactured from the mixture raw material of the light quality gasoline and alcohol that contains ethers, and the method of making it react under the hydrogen existence is proposed (Refer to the detailed statement of DE?3,538,564).

【0009】 However, the metal introduced in this case obstructs movement that an original department starts diffusing in a catalyst minute hole because it exists in catalyst (cation exchange body) minute hole. As a result, the amount of the ether generation decreases, and influences the octane number of the reforming gasoline. Therefore, a desirable technique is not to be able necessarily to introduce the active metal into the cation exchange body.

【0010】 This invention might not obstruct diffusion in a catalyst minute hole of the raw material in consideration of above-mentioned some points, and aims to offer the catalyst that can obtain the reforming gasoline with a high excellent octane number of the quality that contains ethers from the mixture raw material of the light quality gasoline and alcohol.

【0011】

【 means to solve problem and action 】 This..inventor..above-mentioned..purpose..achieve..research..pile up..result..specific..metal..cation..exchange..body..introduce..have..the..metal..the..metal..contain..have..complex..cation..exchange..body..physics..mix..one..catalyst..use..quality..gasoline..alcohol..mixture..raw material..hydrogen..existence..react..have..ether..generation..amount..decrease..have..octane number..quality..excellent..reforming..gasoline..obtain..look..provide..this..invention..complete..arrive.

【0012】 That is, it comes to cation exchange body and physical mix the complex that contains at least one kind of metal (Hereafter,

there is a revitalization metal, too) chosen by VIII in the law table family metallic group of the cycle or the metal and the summary of a revitalization metallic content is a catalyst for the gasoline reforming characterized in that it is about 0.01-10 percent by weight, and desirability is about 0.01-5 percent by weight to the cation exchange body as for this invention.

【0013】 It explains the catalyst of this invention in detail as follows. The cation exchange body that composes the catalyst of this invention only have to be the one used as a catalyst for a usual ether synthesis, and, for instance, the styrene-Organic that has the polystyrene of constructing a bridge or the ether revitalization that has the functional group like a so-called strong acid cation exchange resin that introduces the sulfonic group into the Gebinil copolymer or a zeolite and a cation exchange body, etc. the compound oxide etc. inorganic are enumerated.

【0014】 The one of the proton type is usually used as for the cation exchange body, and because the ether revitalization decreases in many cases, the one that ions were exchanged with other metallic cations is undesirable.

【0015】 The strong acid cation exchange resin carries out the function in the reaction of making to ether as the acid catalyst so that  $H^+$  of this functional group may exchange it for other cations by the one that sulfonic group ( $SO_3H^+$ ) was united with the border brim of a three-dimensional structure for instance. A three-dimensional border brim is used the styrene and the copolymer of divinyl benzene (D.V.B.) well in general, and is D.V.B. A structure of the radical body the surface area and, that is,, pored rate, and the average hole diameter, etc. can be arbitrarily changed by changing Haca or the polymerization method drinking. As for use as the catalyst for the ether synthesis, for instance, there are the brand name made by the Rohm&Haas company "Umber list" etc. , and the BET surface area is used, and  $30-50m^2/g$  and the average pore size are used and the one of  $100-500\text{\AA}$  is used. The ability as the acid catalyst decreases and the one that  $H^+$  of the functional group was exchanged for other cations is usually used by H type because it is

undesirable. The amount of  $H^+$  of a convertible ion so-called the exchange capacity is 1.5meq/l?. The one of 2.5m eq/l is used.

**【0016】** Do the active metal of the VIII in law table cycle family used mixing physics with the cation exchange body like the above-mentioned of palladium, especially use in the form of the salt (Hereafter, it is called a metallic salt) such as the metal or the chlorides. desirable at least one chosen kind of  
Cation..exchange..body..active metal..physics..mix..have..corpuscle..  
perhaps..powder..metal..unit..alloy..family..metal..alloy..as follows..  
same..metal..salt..as it is..cation..exchange..body..physical..mix..  
for instance..active metal..including..solution..ionic exchange..  
method..so far..properly..technique..specific..catalyst support..turn  
on..complex..with..this..complex..cation..exchange..body..physical..  
mix..have..method..adopt.

**【0018】** At this time..corpuscle..perhaps..powder..metal..unit..alloy..  
metal..salt..particle..diameter..small..cation..exchange..body..hole..  
enter..hole..blockade..have..reaction product..mix..catalyst bed..  
flow out..inconvenient..cause..opposite..large..raw material..contact  
side..product..become..active metal..effect..enough..demonstrate.  
About  $1\sim 1000\mu m$  is desirable.

**【0019】** Moreover, the organic one like the anion exchange resin is acceptable though inorganic porous Shiti such as silica, alumina, the magnesia, the silica alumina, and the silica magnesias for instance is suitable as the above-mentioned catalyst support that is the composition material of the complex. Because the amount of turning on of the active metal decreases too much when both are too small, and mechanical strength of the catalyst of this invention lowers too much when it is too large oppositely, the one of about  $50\sim 1000\text{\AA}$  is desirable though neither BET surface area nor an average minute pore size of the catalyst support are especially limited. about  $5\sim 200m^2/g$  and an average minute pore size the BET surface area

**【0020】** The content of the active metal to the cation exchange body is used for the weight of the cation exchange body about 0.05~5 percent by weight and to become it mixing it about 0.01~10 percent by weight because the effect of the mixture doesn't become visible, and

the improvement of the effect of the mixture cannot be expected even if it is too a lot of when too few desirably.

【0021】 Gasoline makes the light quality gasoline concretely react to the reforming side with alcohol under the hydrogen existence and when the reforming gasoline that contains ethers is manufactured, is used for the catalyst of this invention above as mentioned above. At this time, when a metallic salt is used as an active metal, it is desirable the active metal of a metallic salt under the hydrogen atmosphere to make it reduce before the reaction. the catalyst of this invention

【0022】 The above-mentioned light quality gasoline is about ? in the boiling point that contains the third class olefine. Light Shiti etc. of the FCC gasoline obtained by coming in contact and resolving light oil for instance with the gasoline of 10°C?120°C are enumerated, and the density of the third class olefine is about 50 percent by weight or less usual. The 1st class and the 2nd class alcohol, and moreover, the above-mentioned alcohol is a methanol, an ethanol, and concretely n?. Propanorl and i?Propanorl, n? butanol, and sec?Butanol and i?Btano?The number of carbons such as L is enumerated and low alcohol of four or less is enumerated.

【0023】 About 0.9?1.5 is suitable because of the third class olefine in the light quality gasoline and the molar ratio of alcohol (the third class olefine/alcohol). desirable about 0.7?2 the mixture ratio of the light quality gasoline and alcoholThe molar ratio because of the amount of the ether generation that corresponds to it not increasing and not economical when the excess of about two by the molar ratio, that is, alcohol is a little when there is about less than 0.7 ,that is, a lot of alcohol the amount of the ether generation doesn't increase in opposite.

【0024】 It is possible to do by using both the method of touching the mixture raw material of the light quality gasoline and alcohol with the catalyst of this invention and the method of collecting alcohol from the reaction product and well-known technologies as it is. Concrete..continue..type..which..method..with..stir..tank..fixation..floor..fluid bed..with.

【0025】 Moreover, be a reactive condition does only have to pressure more than the raw material keeps the liquid phase, hydrogen atmosphere, and, for instance, 5?

It is enforceable by the supply of hydrogen to the catalyst bed with the raw material under the pressure of 30kg/cm<sup>2</sup>G. When hydrogen is not supplied, it is undesirable because the quality of the reforming gasoline decreases. As for a reactive temperature, the range of about 50?120°C is usually multiused, and in liquid space velocity (LHSV), it is about 0.2?20Hr<sup>-1</sup>, and desirability is about 0.5?10Hr<sup>-1</sup>. One is suitable.

【0026】 For instance, the method of removing unreactive alcohol from the reaction product obtained because of this invention can be executed by selective adsorption etc. of alcohol by a distillation, water or a small absorbent of an extraction or a minute pore size with the ethylene glycol.

【0027】

【 execution example 】

Execution example 1

Strong acid cation exchange resin catalyst 3 for the ether synthesis of marketing It is complex 6 in the catalyst support of which the principal ingredient 0.0g, and is SiO<sub>2</sub> that does Catsmo by 0.5 percent by weight as for palladium. The light quality gasoline 1875 g and methanol 180g within range 35?90°C of the boiling point except Isobten shown in 0g and Tables 1 were trained to Ortocrab of five liters together, and it was made to react for two hours by 80°C in reactive temperature and reactive pressure 10kg/cm<sup>2</sup> (Pressurize it with hydrogen). The molar ratio of the third class olefine in the methanol and the light quality gasoline at this time was 1.0.

Table 1 showed research method octane number (RON) and motor method octane number (MON) of the amount of the ether generation, the amount of the chewing gum quality generation in the reforming gasoline after a unreactive methanol had been removed from the reaction product, the inducement period, and the reforming gasoline.

【0028】 Moreover, the extraction of palladium was not admitted at all since the metal was analyzed with ICP analysis Induc tively coupled

plasma (inducement uniting plasma luminescence analysis) after the strong acid cation exchange resin catalyst was classified from the mixed catalyst after it reacted, and the cation exchange resin catalyst was processed with the potassium pyrosulfate.

**【0029】 Comparison example 1**

Having used the one that palladium 0.1 percent by weight every strong acid cation exchange resin catalyst 30g for the same ether synthesis as the execution example was done in Catsmo showed RON and MON of the amount of the ether generation, the amount of the chewing gum quality generation in the reforming gasoline after it reacted on the same condition as execution example 1, and a unreactive methanol was removed from the reaction product, the inducement period, and the reforming gasoline in Table 1.

**【0030】** Moreover, when ICP was analyzed after it processes it with the potassium pyrosulfate as well as example 1 of executing the catalyst after it reacts, palladium is 0 against the weight of the cation exchange resin.

It was admitted to extract it by 1 percent by weight.

**【0031】 Comparison example 2**

Having used the strong acid cation exchange resin catalyst 30g for the same ether synthesis as execution example 1 alone showed RON and MON of the amount of the ether generation, the amount of the chewing gum quality generation in the reforming gasoline after it reacted on the same condition as execution example 1, and a unreactive methanol was removed from the reaction product, the inducement period, and the reforming gasoline in Table 1.

**【0032】**

**【 Table 1】**

Drawing number: 000002

**【0033】** Using the strong acid cation exchange resin catalyst that the complex that bears and does Mo is mixed (Palladium physical is mixed) understands the palladium of execution example 1 compared with the case to use the strong acid cation exchange resin catalyst that the palladium of comparison example 1 is done from Table 1 in Catsmo like clearness and it is understood that the amount of the ether



generation is improved enough many and for the quality.

**【0034】 Execution example 2**

Having used 5g reacted execution example 1 and quite in the same way, and showed this result in table 2.

**【0035】 Comparison example 3 and 4**

Using the light quality gasoline that contained Isobten by 10 percent by weight reacted quite in the same way with comparison example 1 and comparison example 2, and showed this result in Table 2.

**【0036】**

**【 Table 2】**

Drawing number: 000003

**【0037】** When the raw material that contains Isobten as made clear than Table 2 is used, using the catalyst of this invention is large the amount of the ether generation, and it is understood that the improvement of the quality is performed.

**【0038】 Execution example 3?6 and comparison example 5**

Having used the catalyst that mixed physics with the strong acid cation exchange resin catalyst 30g for the same ether synthesis as example 1 of executing the same complex as execution example 1 at various rates did as well as execution example 1, reacted, and showed this result in Table 3.

**【0039】**

**【 Table 3】**

Drawing number: 000004

**【0040】 Execution example 7**

Platinum was shown in the catalyst support of which the principal ingredient was SiO<sub>2</sub> instead of palladium, and using the complex that did Catsmo by 0.5 percent by weight did as well as execution example 3, reacted, and showed this result in Table 4.

**【0041】 Execution example 8**

The nickel was shown in the catalyst support of which the principal ingredient was SiO<sub>2</sub> instead of palladium, and using the complex that did Catsmo by 1.5 percent by weight did as well as execution example 3, reacted, and showed this result in Table 4.

**【0042】 Execution example 9**

Cobalt was shown in the catalyst support of which the principal ingredient was SiO<sub>2</sub> instead of palladium, and using the complex that did Catsmo by 3.0 percent by weight did as well as execution example 3, reacted, and showed this result in Table 4.

**【0043】 Execution example 10**

Using the complex that did palladium 0.5 percent by weight and platinum 1.0 percent by weight in Catsmo for the catalyst support of which the principal ingredient was SiO<sub>2</sub> did as well as execution example 3, reacted, and showed this result in Table 4.

**【0044】**

**【 Table 4】**

Drawing number: 000005

**【0045】 Execution example 11**

Quite in the same way, having used a palladium powder (particle size 10?100  $\mu$  m) that was the strong acid cation exchange resin catalyst 30g for the ether synthesis of marketing and on the market by 0.15g reacted with execution example 1. It was 3.0(mg/100ml), and the inducement period was 700(min). the gum substance the reforming gasoline properties by 1.9(weight %)8.8(weight %) and the C7 ether the C6 ether the result amount of the ether generation

**【0046】** Moreover, the extraction of palladium was not admitted at all since the metal was analyzed by the ICP analysis after the strong acid cation exchange resin catalyst was classified from the mixed catalyst after it reacted, and the cation exchange resin catalyst was processed with the potassium pyrosulfate.

**【0047】**

**【 effect of invention 】** As mentioned above, compared with the catalyst that introduces the above-mentioned metal into a past cation exchange body according to the catalyst of this invention to physical mix the complex that contains at least one kind of metal or the metal of the VIII in law table family metal of the cycle in the cation exchange body, when the reforming gasoline is concretely manufactured by the reaction of the mixture raw material of the light quality gasoline and alcohol, the amount of the ether generation can be increased at the reforming of gasoline. That is, excellent reforming

gasoline of the quality can be manufactured from the light quality gasoline and alcohol from a high octane number without decreasing the amount of the ether generation according to the catalyst of this invention.

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-212291

(43) 公開日 平成5年(1993)8月24日

(51) Int. Cl. <sup>s</sup>	識別記号	F I
B01J 31/10	Z 7821-4G	
23/40	M 8017-4G	
23/74	M 8017-4G	
C10G 35/06	6958-4H	

審査請求 未請求 請求項の数1 (全6頁)

(21) 出願番号	特願平4-42227	(71) 出願人	590000455 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区麻布台2丁目3番22号
(22) 出願日	平成4年(1992)1月31日	(71) 出願人	000105567 コスモ石油株式会社 東京都港区芝浦1丁目1番1号
		(72) 発明者	三村 幸弘 埼玉県草加市花栗4-20-2-310
		(72) 発明者	馬場 浩二 埼玉県久喜市吉羽1949-5
		(72) 発明者	大井 満 埼玉県草加市花栗4-20-3-107
		(74) 代理人	弁理士 久保田 千賀志 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガソリン改質用触媒

(57) 【要約】

【目的】 軽質ガソリンとアルコールの混合原料から、エーテル類を含有する品質良好でオクタン価の高い改質ガソリンを製造する際に使用される触媒を提供する。

【構成】 本発明の触媒は、第VIII族金属のうちの少なくとも1種の金属を、カチオン交換体そのものに導入させるのではなく、該金属自体を、又は該金属を含有させた複合体を、該金属としてカチオン交換体に対して0.01～10重量%物理混合させたものである。本発明の触媒を用いて軽質ガソリンとアルコールの混合原料を反応させれば、従来の上記の金属をカチオン交換体そのものに導入させた触媒を用いる場合に比して、エーテル生成量を低下させることなく、高オクタン価で品質の良好な改質ガソリンを得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン交換体に、第V I I I族金属のうちの少なくとも1種の金属または該金属を含有させた複合体が、該金属として前記カチオン交換体に対して0.01~10重量%物理混合してなることを特徴とするガソリン改質用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガソリン改質用触媒に関し、特に、軽質ガソリンとアルコールの混合原料から、エーテル類を含有する品質良好でオクタン価の高い改質ガソリンを製造する際に使用される触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】一般に、イソブテン、イソアミレン等の第3級オレフィンとメタノールの混合原料よりそれぞれ合成されるMTBE（メチルターシャリーブチルエーテル）、TAME（ターシャリーアミルメチルエーテル）等のエーテル類は、オクタン価も高く、環境への影響も小さく、また、アルコールのような腐食性、相分離等の問題がないことから、欧米では既に自動車用のガソリン基材として使用されている。

【0003】一方、我国においても、国際的な動向を踏まえたガソリン基材の多様化に対応すべく検討がなされ、現在では、MTBEに限り使用が許可されているが、将来は、エーテルの種類や、混合割合の範囲が拡大されることが予想される。

【0004】このような背景のもと、イソブテン、イソアミレン等の第3級オレフィンを多量に含む軽質ガソリンを、第3級オレフィンを分別して使用するのではなく、直接、アルコールと反応させて、エーテル類を含有するオクタン価の高い改質ガソリンを製造することは効率面、経済面からも好ましいものと思われる。

【0005】さらに、この方法によれば、軽質ガソリン中に多量に含まれ、大気中へ揮散して光化学スモッグの原因ともなる第3級オレフィンが、一部、エーテルへ転化して、その含有量が低下するため、環境に与える影響がさらに緩和できるなどのメリットも有する。

【0006】そのため、米国特許第3,482,952号明細書には、カチオン交換体を用いて軽質ガソリンとメタノールの混合原料からオクタン価の高い改質ガソリンを製造する方法が開示されている。

【0007】しかし、原料となる軽質ガソリンには、多種類の炭化水素が含まれているため、カチオン交換体の存在下において、主反応のエーテル化反応以外にも、重合反応、異性化反応などの副反応が進行しやすい。特に、ジエン化合物、アセチレン化合物は、副反応により微量の不揮発性成分（ガム質）、不安定成分を生成し、品質を低下させる要因となる。なお、ここでいうガム質は、エンジンの噴霧ノズル、吸気弁などに支障をきたす

原因物質であり、JISK2261に規定された方法により測定できる。また、不安定成分の量は、JISK2287に規定された誘導期間法の測定値（min）で推測できる。

【0008】そこで、軽質ガソリンとアルコールの混合原料より製造される、エーテル類を含有する改質ガソリンの品質を改善することを目的に、白金族金属をカチオン交換体そのものに導入し、水素存在下で反応させる方法が提案されている（DE-3,538,564号明細書参照）。

【0009】しかし、この場合、導入された金属は、触媒（カチオン交換体）細孔内に存在しているため、原料が触媒細孔内へ拡散しようとする動きを阻害する。その結果、エーテル生成量は低下し、改質ガソリンのオクタン価に影響を及ぼす。従って、活性金属をカチオン交換体そのものに導入することは、必ずしも好ましい手法とはいえない。

【0010】本発明は、以上の諸点を考慮し、原料の触媒細孔内への拡散を阻害することのない、軽質ガソリンとアルコールの混合原料より、エーテル類を含有する品質の良好なオクタン価の高い改質ガソリンを得ることのできる触媒を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記の目的を達成するために研究を重ねた結果、特定の金属をカチオン交換体そのものに導入させるのではなく、該金属もしくは該金属を含有させた複合体をカチオン交換体と物理混合したものを触媒として用い、軽質ガソリンとアルコールの混合原料を水素存在下で反応させたところ、エーテル生成量を低下させることなく、高オクタン価で品質の良好な改質ガソリンが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は、周期律表第V I I I族金属群から選ばれる少なくとも1種の金属（以下、活性金属ということもある）または該金属を含有させた複合体をカチオン交換体と物理混合してなり、かつ活性金属含有量がカチオン交換体に対して約0.01~10重量%、好ましくは約0.01~5重量%であることを特徴とするガソリン改質用触媒を要旨とする。

【0013】以下、本発明の触媒を詳しく説明する。本発明の触媒を構成するカチオン交換体は、通常のエーテル合成用触媒として使用されているものであれば良く、例えば、スチレンージビニル共重合体にスルホン酸基を導入したいわゆる強酸性カチオン交換樹脂のように官能基を有する架橋ポリスチレン、あるいはエーテル活性を有する有機もしくはゼオライトや複合酸化物などの無機のカチオン交換体などが挙げられる。

【0014】カチオン交換体は、通常、プロトン型のものが用いられ、他の金属カチオンでイオン交換したものは、ほとんどの場合、エーテル活性が低下するため、好

ましくない。

【0015】強酸性カチオン交換樹脂は、三次元構造の基体に例えばスルホン酸基 ( $-SO_3^- H^+$ ) を結合したもので、この官能基の  $H^+$  が他のカチオンと交換するため、エーテル化反応における酸触媒としての機能を果たす。三次元基体は、一般に、スチレンとジビニルベンゼン (D. V. B.) の共重合体がよく用いられており、D. V. B. の量または重合方法を変えることにより、基体の構造すなわち表面積、気孔率、平均孔径などを任意に変えることができる。エーテル合成用触媒として使用されるのは、例えば Rohm & Haas 社製商品名 “アンバーリスト” などがあり、BET 表面積が  $30 \sim 50 m^2 / g$ 、平均孔径が  $100 \sim 500 \text{ \AA}$  のものが用いられる。官能基の  $H^+$  を他のカチオンと交換したものは、酸触媒としての能力が低下して好ましくないため、通常は H 型で使用する。イオン変換可能な  $H^+$  の量、いわゆる交換容量は、 $1.5 meq / l \sim 2.5 meq / l$  のものが使用される。

【0016】上記のようなカチオン交換体と物理混合して使用される周期律表第 V I I I 族から選ばれる少なくとも 1 種の活性金属、特に好ましくはパラジウムは、金属あるいは塩化物のような塩（以下、金属塩という）の形で用いられる。

【0017】カチオン交換体に活性金属を物理混合させるには、微粒子状あるいは粉末状の金属単体、合金（第 V I I I 族金属同士の合金のこと、以下同じ）、金属塩をそのままカチオン交換体に物理的に混合するか、あるいは、例えば、活性金属を含む水溶液を含浸法あるいはイオン交換法のような従来からある適宜の手法で特定の担体に投入した複合体を使用し、この複合体をカチオン交換体と物理的に混合させるなどの方法が採用される。

【0018】このときの微粒子状あるいは粉末状の金属単体、合金、金属塩の粒子径は、小さすぎると、カチオン交換体の細孔内に入り込んで細孔を閉塞させたり、反応生成物に混入して触媒床から流出してしまう等の不都合が生じ、逆に大きすぎると、原料との接触面積が小さくなりすぎて活性金属の効果が十分発揮されないため、約  $1 \sim 1000 \mu m$  が好ましい。

【0019】また、複合体の構成材である上記の担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、マグネシア、シリカアルミナ、シリカマグネシアのような無機の多孔質担体が好適であるが、アニオン交換樹脂のような有機のものでも良い。担体の BET 表面積および平均細孔径は、特に制限されないが、いずれも余り小さすぎると活性金属の投入量が小さくなりすぎ、逆に大きすぎると本発明の触媒の機械的強度が低くなりすぎるため、BET 表面積は約  $5 \sim 200 m^2 / g$ 、平均細孔径は約  $50 \sim 1000 \text{ \AA}$  のものが好ましい。

【0020】カチオン交換体に対する活性金属の含有量は、少なすぎると混合効果が現れず、多過ぎても混合効

果の向上が期待できないため、カチオン交換体の重量に対して約  $0.01 \sim 10$  重量%、好ましくは約  $0.05 \sim 5$  重量%となるよう混合して使用する。

【0021】以上の本発明の触媒は、前述したように、ガソリンを改質する際に、具体的には、軽質ガソリンとアルコールを水素存在下で反応させてエーテル類を含有する改質ガソリンを製造する際に使用される。なお、このとき、活性金属として金属塩を使用している場合は、反応に先立って、本発明の触媒を水素雰囲気下において、金属塩を活性金属に還元させることが好ましい。

【0022】上記の軽質ガソリンは、第 3 級オレフィンを含む沸点約  $-10^\circ C \sim 120^\circ C$  のガソリンで、例えば、軽油を接触分解して得られる FCC ガソリンの軽質留分などが挙げられ、第 3 級オレフィンの濃度は通常約  $50$  重量%以下である。また、上記のアルコールは、第 1 級、第 2 級アルコール、具体的には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*i*-ブタノールなどの炭素数が 4 以下の低級アルコールが挙げられる。

【0023】軽質ガソリンとアルコールの混合比は、軽質ガソリン中の第 3 級オレフィンとアルコールのモル比（第 3 級オレフィン / アルコール）で約  $0.7 \sim 2$ 、好ましくは約  $0.9 \sim 1.5$  が適している。モル比が約 2 を超えると、すなわちアルコールが少ない場合は、エーテル生成量が増加せず、逆にモル比が約  $0.7$  未満、すなわちアルコールが多い場合は、それに見合ったエーテル生成量が増加せず経済的でないためである。

【0024】軽質ガソリンとアルコールの混合原料を本発明の触媒と接触させる方法、および反応生成物よりアルコールを回収する方法は、いずれも公知の技術をそのまま用いて行うことができる。具体的には、連続式、回分式、半回分式のいずれの方法を用いてもよく、攪拌槽、固定床および流動床のいずれを用いてもよい。

【0025】また、反応条件は、原料が液相を保つ以上の圧力で、かつ水素雰囲気であればよく、例えば、 $5 \sim 30 kg / cm^2 G$  の圧力下で、水素を原料と共に触媒床に供給することにより実施できる。水素の供給がない場合は改質ガソリンの品質が低下するため好ましくない。反応温度は、通常、約  $50 \sim 120^\circ C$  の範囲が多用され、液空間速度 (LHSV) は約  $0.2 \sim 20 hr^{-1}$ 、好ましくは約  $0.5 \sim 10 hr^{-1}$  が適当である。

【0026】本発明で得られた反応生成物から未反応アルコールを除去する方法は、例えば、蒸留、水またはエチレングリコールによる抽出、あるいは細孔径の小さな吸着剤によるアルコールの選択的吸着等により実施することができる。

【0027】

【実施例】

実施例 1

10

20

30

40

50

市販のエーテル合成用強酸性カチオン交換樹脂触媒 30.0 g、SiO<sub>2</sub> を主成分とする担体にパラジウムを 0.5 重量% 担持させた複合体 6.0 g、表 1 に示すイソブテンを除いた沸点範囲 35~90℃ の軽質ガソリン 1875 g、およびメタノール 180 g を、一緒に、5 リットルのオートクレーブに仕込み、反応温度 80℃、反応圧力 10 kg/cm<sup>2</sup> (水素で加圧) にて、2 時間反応させた。なお、このときのメタノールと軽質ガソリン中の第 3 級オレフィンのモル比は、1.0 であった。反応生成物から未反応メタノールを除去した後の改質ガソリン中のエーテル生成量、ガム質生成量、誘導期間、および該改質ガソリンのリサーチ法オクタン価 (RON)、モーター法オクタン価 (MON) を、表 1 に示した。

【0028】また、反応後の混合触媒より強酸性カチオン交換樹脂触媒を分別し、該カチオン交換樹脂触媒をピロ硫酸カリウムで処理した後、ICP 分析 [Inductively coupled plasma (誘導結合プラズマ発光分析)] にて金属を分析した結果、パラジウムの析出は全く認められなかった。

【0029】比較例 1

	実施例 1	比較例		軽質ガソリン原料
		1	2	
エーテル生成量 (重量%)				
C6 エーテル	8.7	7.5	8.9	—
C7 エーテル	1.9	1.5	1.9	—
改質ガソリン性状				
ガム質 (mg/ 100ml)	3.0	3.0	8.0	1.0
誘導期間 (min)	740	700	80	760
RON	96.4	96.1	96.5	95.0
MON	82.7	82.4	82.7	82.1

【0033】表 1 から明らかなように、比較例 1 のパラジウムを担持させた強酸性カチオン交換樹脂触媒を使用した場合に比較し、実施例 1 のパラジウムを担持させた複合体を混合 (パラジウムを物理混合) させた強酸性カチオン交換樹脂触媒を使用した場合の方が、エーテル生成量は多く、また品質に関しても十分改善されていることがわかる。

【0034】実施例 2

実施例と同一のエーテル合成用強酸性カチオン交換樹脂触媒 30 g 自体にパラジウム 0.1 重量% を担持させたものを使用した以外は、実施例 1 と同一の条件で反応を行ない、反応生成物から未反応メタノールを除去した後の改質ガソリン中のエーテル生成量、ガム質生成量、誘導期間、および該改質ガソリンの RON、MON を、表 1 に示した。

【0030】また、反応後の触媒を実施例 1 と同様にピロ硫酸カリウムで処理した後、ICP 分析を行ったところ、パラジウムがカチオン交換樹脂の重量に対して 0.1 重量% 析出していることが認められた。

【0031】比較例 2

実施例 1 と同一のエーテル合成用強酸性カチオン交換樹脂触媒 30 g を単独で用いた以外は、実施例 1 と同一の条件で反応を行ない、反応生成物から未反応メタノールを除去した後の改質ガソリン中のエーテル生成量、ガム質生成量、誘導期間、および該改質ガソリンの RON、MON を、表 1 に示した。

【0032】

20 【表 1】

イソブテンを 10 重量% 含有する軽質ガソリンを 1875 g 使用した以外は、実施例 1 と全く同様にして反応を行い、この結果を第 2 表に示した。

【0035】比較例 3、4

イソブテンを 10 重量% 含有する軽質ガソリンを用いる以外は、比較例 1 および比較例 2 と全く同様にして反応を行ない、この結果を表 2 に示した。

50 【0036】



【表 2】

	実施例 2	比 較 例	
		3	4
エーテル生成量 (重量%)			
C 5 エーテル	1 0 . 2	8 . 6	1 0 . 2
C 6 エーテル	8 . 0	6 . 8	7 . 9
C 7 エーテル	1 . 7	1 . 2	1 . 7
改質ガソリン性状			
ガム質 (mg / 1 0 0 ml)	2 . 0	2 . 0	6 . 0
誘導期間 (min)	7 8 0	8 0 0	1 2 0

【0037】表2より明らかなように、イソブテンを含有する原料を用いた際にも、本発明の触媒を用いた方が、エーテル生成量が多く、品質の改善もなされていることがわかる。

【0038】実施例3～6、比較例5  
実施例1と同一の複合体を実施例1と同一のエーテル合

成用強酸性カチオン交換樹脂触媒30gに種々の割合で物理混合した触媒を用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行ない、この結果を表3に示した。

【0039】

【表3】

	実 施 例				比較例 5
	3	4	5	6	
複合体混合量 (g)	3 . 0	6 . 0	3 0	3 0 0	0 . 3
エーテル生成量 (重量%)					
C 6 エーテル	8 . 8	8 . 7	8 . 8	8 . 8	8 . 8
C 7 エーテル	1 . 9	1 . 9	1 . 9	1 . 9	1 . 9
改質ガソリン性状					
ガム質 (mg / 1 0 0 ml)	3 . 0	3 . 0	2 . 0	1 . 0	8 . 0
誘導期間 (min)	6 8 0	7 4 0	8 0 0	8 9 0	1 2 0

【0040】実施例7  
SiO<sub>2</sub>を主成分とする担体にパラジウムの代わりに白 50

金を0.5重量%担持させた複合体を使用する以外は、実施例3と同様にして反応を行ない、この結果を表4に

示した。

【0041】実施例8

SiO<sub>2</sub>を主成分とする担体にパラジウムの代わりにニッケルを1.5重量%担持させた複合体を使用する以外は、実施例3と同様にして反応を行ない、この結果を表4に示した。

【0042】実施例9

SiO<sub>2</sub>を主成分とする担体にパラジウムの代わりにコバルトを3.0重量%担持させた複合体を使用する以外

は、実施例3と同様にして反応を行ない、この結果を表4に示した。

【0043】実施例10

SiO<sub>2</sub>を主成分とする担体にパラジウム0.5重量%と白金1.0重量%とを担持させた複合体を使用する以外は、実施例3と同様にして反応を行ない、この結果を表4に示した。

【0044】

【表4】

	実 施 例			
	7	8	9	10
複合体混合量 (g)	3.0	3.0	3.0	3.0
エーテル生成量 (重量%)				
C6エーテル	8.9	9.0	8.9	9.0
C7エーテル	1.9	1.9	1.9	1.9
改質ガソリン性状				
ガム質 (mg/ 100ml)	3.0	3.0	3.0	3.0
誘導期間 (min)	640	580	540	700

【0045】実施例11

市販のエーテル合成用強酸性カチオン交換樹脂触媒30gと、市販のパラジウム粉末(粒径10~100μm)を0.15g用いた以外は、実施例1と全く同様にして反応を行った。この結果、エーテル生成量は、C6エーテルが8.8(重量%)、C7エーテルが1.9(重量%)で、改質ガソリン性状は、ガム質が3.0(mg/100ml)、誘導期間が700(min)であった。

【0046】また、反応後の混合触媒より強酸性カチオン交換樹脂触媒を分別し、該カチオン交換樹脂触媒をピロ硫酸カリウムで処理した後、ICP分析にて金属を分析した結果、パラジウムの析出は全く認められなかった。

【0047】

【発明の効果】以上のように、カチオン交換体に周期律表第VII族金属の少なくとも1種の金属もしくは該金属を含有させた複合体を物理混合させた本発明の触媒によれば、従来のカチオン交換体そのものに上記金属を導入した触媒に比し、ガソリンの改質に際して、具体的には軽質ガソリンとアルコールの混合原料の反応による改質ガソリンの製造に際して、エーテル生成量を増加させることができる。すなわち、本発明の触媒によれば、エーテル生成量を低下させることなく、軽質ガソリンとアルコールから、高オクタン価で、品質の良好な、改質ガソリンを製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 白石 幸江

茨城県古河市長谷町22-5